

Année 1964

N° d'ordre : 121

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE GÉNIE CHIMIQUE

PAR

Jeanine PALETTO

Détermination de la permittivité des solides par la méthode des mélanges

Soutenue le 24 Octobre 1964, devant la Commission d'Examen

MM. Ch. EYRAUD

Président

L. EYRAUD

R. GOUTTE

M. RICHARD

}

Membres
du Jury

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553421_0022

Année 1964

N° d'ordre : 121

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE GÉNIE CHIMIQUE

PAR

Jeanine PALETTO

Détermination de la permittivité des solides par la méthode des mélanges

Soutenue le 24 Octobre 1964, devant la Commission d'Examen

MM. Ch. EYRAUD Président

L. EYRAUD	} Membres du Jury
R. GOUTTE	
M. RICHARD	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964

UNIVERSITE DE LYON

=====

FACULTE DES SCIENCES

=====

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie

PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique

BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

Pages

PREMIERE PARTIE

I	- DEFINITIONS	3
II	- CHAMP A L'INTERIEUR D'UNE SPHERE DIELECTRIQUE...	8
III	- CHAMP DE LORENTZ	11

DEUXIEME PARTIE

FORMULES THEORIQUES SUR LES MELANGES

I	- INTRODUCTION	13
II	- LES HYPOTHESES DES FORMULES DES MELANGES	13
III	- FORMULE D'ADDITIVITE ENERGETIQUE PROPOSEE	22

TROISIEME PARTIE

METHODE EXPERIMENTALE DE MESURE DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE.

I	- PREPARATION DES ECHANTILLONS	28
II	- DETERMINATION DES POURCENTAGES VOLUMIQUES	30
III	- PRINCIPE DES MESURES	34
IV	- RESULTATS	36

QUATRIEME PARTIE

ETUDE D'UN CORPS FERROELECTRIQUE DE TRES HAUTE PERMITTIVITE.

I	- ETUDE EN FONCTION DU POURCENTAGE	43
II	- ETUDE EN FONCTION DE LA GROSSEUR DES GRAINS	44
III	- ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	47
IV	- ESSAI D'INTERPRETATION DE CES DERNIERS RESULTATS	47

CONCLUSION

INTRODUCTION

L'étude diélectrique des matériaux ferroélectriques est liée à l'obtention de monocristaux ou d'échantillons céramiques, obtenus par frittage du composé pur pulvérulent. Le frittage est effectué en chauffant la poudre à haute température (1300°C à 1400°C) pendant plusieurs heures. Cependant peu de matériaux ferroélectriques peuvent supporter ce traitement thermique sans subir une décomposition partielle, qui entraîne un défaut de stoechiométrie de l'échantillon final.

Le titanate de baryum est un des rares composés parfaitement stables. C'est la raison pour laquelle, ses propriétés ont été étudiées par de nombreux chercheurs, et on connaît maintenant assez bien ses caractéristiques. Il n'en n'est pas de même du titanate de plomb, zirconate de plomb, etc... qui se décomposent à haute température.

Le but de cette étude consiste en la détermination de la perméabilité diélectrique de ces composés pulvérulents par une méthode de mélange avec un solvant.

Ce travail a été réalisé au département de Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, dans le laboratoire de Monsieur le professeur Lucien Eyraud. Nous tenons à lui exprimer notre profonde reconnaissance. Par ses critiques et ses suggestions il nous a guidé dans notre recherche, et a su nous communiquer la patience nécessaire à la réalisation de cette étude.

Nous sommes reconnaissants à Monsieur Goutte, Maître de conférences dont la contribution à toutes les phases de ce travail nous a été précieuse

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur Charles Eyraud, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon, pour la bienveillante attention avec laquelle il a suivi nos travaux et pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'être président de notre jury.

Nous assurons de notre gratitude Monsieur M. Richard, Maître de conférences qui nous a apporté une aide permanente au laboratoire avec beaucoup de bienveillance.

Enfin nous ne saurions oublier tous nos camarades de laboratoire en particulier MM Perrigot et Sarreau, pour la constante collaboration qu'ils nous ont toujours apportée avec la plus grande gentillesse.

PREMIERE PARTIE

I - DEFINITIONS

1) - Considérons deux armatures métalliques planes placées dans l'air ou dans le vide et distantes de e . Soit S les surfaces respectives en regard. Si l'on applique entre ces armatures une différence de potentiel V_0 on constate que les deux surfaces prennent une charge $\pm Q_0$ reliée à la différence de potentiel par une loi linéaire :

$$Q_0 = C_0 V_0$$

avec
$$C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{e} , \text{ capacité du condensateur}$$

Isolons les armatures de la source, et remplissons l'espace inter-électrodes d'une substance isolante, homogène et isotrope. La charge Q_0 des armatures est encore proportionnelle à la nouvelle différence de potentiel V qui apparaît entre les deux surfaces.

Par analogie avec ce qui précède on appelle capacité de l'ensemble la grandeur C définie par l'égalité :

$$C = \frac{Q_0}{V}$$

C varie avec la nature de l'isolant, elle est toujours supérieure à celle du même condensateur dans le vide.

$$C = C_0 \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = K C_0$$

ou également
$$\frac{C}{C_0} = K$$

Ce rapport mesure par définition la constante diélectrique de l'isolant, c'est une grandeur non dimensionnée.

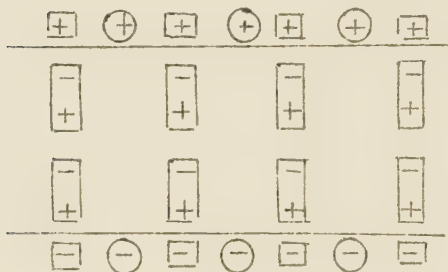
On peut aussi le définir par la relation :

$$\epsilon = K \epsilon_0$$

ϵ est la permittivité diélectrique du matériau

ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide

L'augmentation de la capacité d'un condensateur, par introduction d'un isolant entre ses armatures a été expliquée par la neutralisation d'une partie des charges vraies sur les surfaces.



On peut la représenter par l'action de chaines de dipôles, qui se forment dans le diélectrique sous l'influence du champ électrique.(1)

- charges libres
- charges liées

Cette hypothèse a été introduite par Poisson pour expliquer le magnétisme des aimants, elle fut transposée par Faraday aux isolants, elle porte le nom de "polarisation diélectrique"

Si Q_0 est la charge totale des armatures, seule la fraction

$$Q_1 = \frac{Q_0}{K}$$

des charges, participe à la tension, alors que

$$Q_2 = Q_0 - \frac{Q_0}{K} = Q_0 \left(1 - \frac{1}{K} \right)$$

est neutralisée par la polarisation diélectrique.

2) - Causes de la polarisation

a) On admet que sous l'action d'un champ électrique les centres positifs ou noyaux, et les plans orbitaux des électrons s'écartent tous les deux de leurs positions moyennes. Le moment électrique observé résulte de ce double écart. On dit que la polarisation est à la fois atomique et électronique.

b) L'établissement du champ dans un diélectrique à molécules polaires produit une orientation progressive des dipôles, et l'apparition d'un moment électrique. On dit qu'il s'agit d'une polarisation d'orientation. Elle se superpose à la première, mais elle est absente dans le cas où le milieu électrique est formé de molécules non polaires ou encore, à l'état solide, si les molécules sont rigides et trop étroitement liées les unes aux autres pour être orientées par le champ. (2)

c) Participation des domaines : La notion de domaines a été introduite par Weiss dans les matériaux ferromagnétiques en 1907.

A l'intérieur de chaque domaine existe une polarisation spontanée très grande, la direction de cette polarisation pouvant varier d'un domaine à l'autre.

Quand la substance n'est pas aimantée les domaines ont des orientations différentes réparties au hasard, l'aimantation macroscopique de l'échantillon est nulle. Lorsque l'on applique un champ même faible, certains domaines augmentent de volume aux dépens des autres et une polarisation macroscopique apparaît.

Le mur de domaine est une région de transition dans laquelle le vecteur polarisation tourne graduellement d'une direction donnée à la direction opposée, d'où une épaisseur relativement grande des murs.

Les analogies importantes entre les comportements ferromagnétique et ferroélectrique s'étendent également à la notion de domaines, mais elles sont purement qualitatives.

L'énergie d'échange est remplacée par l'énergie d'interaction entre dipôles. Cette énergie d'interaction dipolaire est telle qu'il est désavantageux, du point de vue énergétique, pour les dipôles de subir une transition graduelle de leur valeur maxima dans une direction, à leur valeur maxima dans la direction opposée. Les murs de domaines ferroélectriques ont donc seulement une ou deux mailles d'épaisseur. (3)

3) - Introduction des vecteurs fondamentaux de l'électrostatique

On associe :

a) A la densité de charges totales ou vraies un vecteur $\vec{D}$ appelé "densité de flux électrique" ou "déplacement électrique" dont l'amplitude de la composante normale $\vec{D}_n$ a pour valeur, la densité de charges

$$|\vec{D}_n| = \sigma_v$$

b) A la densité de charges liées, un vecteur $\vec{P}$ appelé "polarisation" dont l'amplitude de la composante normale $\vec{P}_n$ a pour valeur :

$$|\vec{P}_n| = \sigma_p = \sigma_v \left(1 - \frac{1}{K} \right)$$

A partir du vecteur polarisation, on définit un vecteur champ dépolarisant

$$\vec{E}_d = - N \vec{P}$$

N est un facteur qui dépend de la forme de l'échantillon.

c) Et comme $\vec{E} = - \text{grad. } \vec{V}$, on a l'intensité du champ électrique appliqué :

$$|\vec{E}| = \frac{\sigma_v - \sigma_p}{\epsilon_0}$$

$$\vec{E} = \frac{\vec{D}_n - \vec{P}_n}{\epsilon_0}$$

Soit

$$\vec{D}_n = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_n$$

Valable également dans toutes les directions :

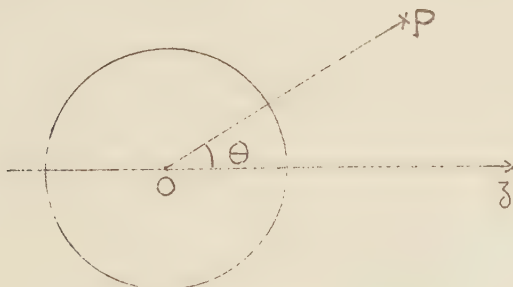
$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

4) - Susceptibilité diélectrique

On définit la susceptibilité χ_r par la relation :

$$\vec{P} = \chi_r \epsilon_0 \vec{E}$$

II - CHAMP A L'INTERIEUR D'UNE SPHERE DIELECTRIQUE



Soit une sphère, d'un diélectrique parfait, homogène et isotrope, de rayon "a", de permittivité ϵ_0 (4)

Plaçons-la dans un champ uniforme de module E_0 et dans le vide.

Le champ $\vec{E} = \frac{\vec{P}}{\chi_r \epsilon_0}$ dans le diélectrique, va résulter de la superposition de E_0 et du champ antagoniste créé à l'intérieur de la sphère par les charges de polarisation de sa surface. Il doit être uniforme.

Prenons l'origine des coordonnées au centre de la sphère, le champ étant dirigé suivant l'axe Oz. Dans ces conditions le potentiel du champ avant l'introduction de la sphère était:

$$V_0 = - E_0 z = - E_0 r \cos.\theta$$

Sur la sphère l'équation de Laplace n'est plus valable en raison de la densité de charges superficielles de polarisation. C'est une surface de discontinuité.

Soit : V' la solution de l'équation à l'extérieur de la sphère

V la solution de l'équation à l'intérieur

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$(V)_{r \rightarrow \infty} = - E_0 z = - E_0 r \cos.\theta$$

$$(V)_{r=a} = (V')_{r=a}$$

La composante normale du flux électrique doit être continue à la surface de la sphère :

$$\epsilon_2 \left(\frac{dv}{dr} \right)_{r=a} = \epsilon_0 \left(\frac{dv'}{dr} \right)_{r=a}$$

Au centre de la sphère $r=0$, V ne doit pas avoir de singularité.

La résolution de l'équation de Laplace $\Delta V = 0$, en tenant compte des conditions aux limites, nous donne les solutions :

$$V' = \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_2} - \frac{a^3}{r^3} - 1 \right) E_0 z$$

$$V = - \frac{3 \xi_0}{2\xi_0 + \xi_2} E_0 z$$

Le potentiel initial dû aux charges externes très éloignées étant $- E_0 z$, le potentiel correspondant aux charges de polarisation sera :

$$V'_1 = V' - (- E_0 z) = \frac{\xi_2 - \xi_0}{2\xi_0 + \xi_2} \cdot \frac{a^3}{r^3} E_0 z$$

$$V_1 = V - (- E_0 z) = \frac{\xi_2 - \xi_0}{2\xi_0 + \xi_2}$$

d'où le champ dépolarisant à l'intérieur de la sphère

$$E_1 = - \frac{\partial V_1}{\partial z} = - \frac{\xi_2 - \xi_0}{2\xi_0 + \xi_2} E_0$$

et le champ total à l'intérieur de la sphère :

$$E = - \frac{\partial V}{\partial z} = \frac{3\xi_0}{2\xi_0 + \xi_2} E_0 = E_0 + E_1$$

L'expression du potentiel - dû aux charges apparentes de polarisation - à l'intérieur de la sphère, est la même que celle d'un dipôle idéal placé au centre de la sphère vide et dirigé suivant Oz.

On peut calculer son moment par identification :

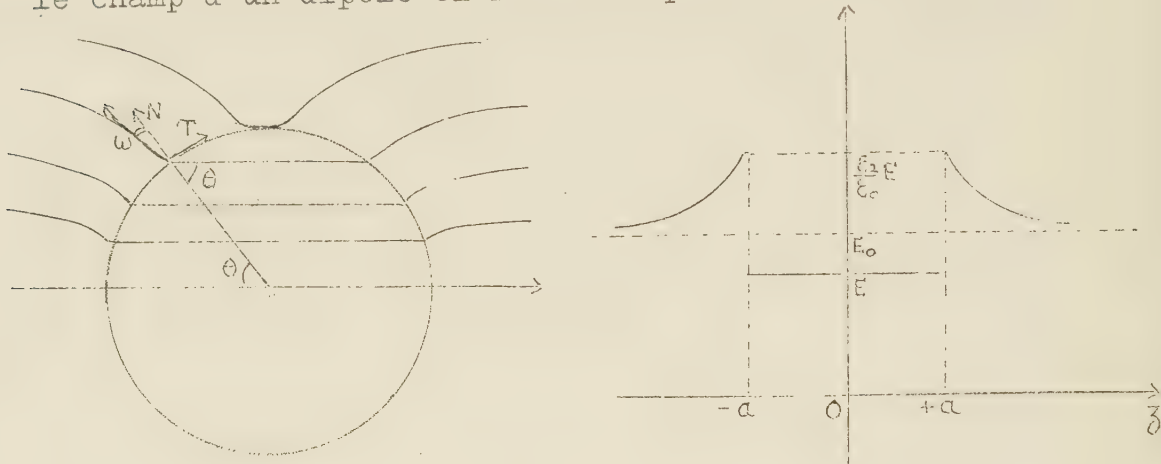
$$V'_1 = \frac{1}{4\pi \xi_0} \frac{p \cos.\theta}{r^2} = \frac{\xi_2 - \xi_0}{2\xi_0 + \xi_2} \frac{a^3}{r^3} E_0 z$$

avec $z = r \cos.\theta$

$$\frac{1}{4\pi \xi_0} \frac{p \cos.\theta}{r^2} = \frac{\xi_2 - \xi_0}{2\xi_0 + \xi_2} \frac{a^3}{r^2} \cos.\theta E_0$$

$$M = 4\pi\epsilon_0 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_2} E_0 a^3$$

Donc à l'extérieur, au champ initial se superpose le champ d'un dipôle élémentaire placé à l'origine.



Le rapprochement des lignes de forces à l'intérieur ne signifie pas qu'il y a un renforcement du champ. Le champ subissant une discontinuité à la surface, les lignes qui se raccordent ne correspondent pas à une même valeur de E .

La discontinuité s'exprime par les relations :

$$\epsilon E' = \epsilon_2 E \quad \text{d'où} \quad E' = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_0} E$$

$$\frac{\text{tg} \cdot \omega}{\text{tg} \cdot \theta} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_2}$$

E' étant le champ au voisinage immédiat de la sphère.

La résolution de l'équation de Laplace donne le champ qui agirait sur une charge ponctuelle placée dans une cavité fictive du diélectrique, et qui ne perturberait pas l'équilibre au point considéré.

III - CHAMP DE LORENTZ

Pour calculer le champ agissant effectivement sur un dipôle induit au sein d'un matériau diélectrique polarisé, on considère une cavité sphérique centrée sur le dipôle. Le champ effectif est alors la résultante :

- du champ E_2 donné par la résolution de l'équation de Laplace, dans la cavité en l'absence de dipôle,
- et du champ de réaction du dipôle sur la cavité.

Le champ résultant est appelé : champ de LORENTZ.

1) - La détermination du champ à l'intérieur d'une sphère creuse placée dans un diélectrique est analogue au problème traité précédemment :

$$E_2 = \frac{3 \epsilon_2}{2 \epsilon_2 + \epsilon_0} E_0$$

E_2 champ à l'intérieur de la sphère

E_0 champ régnant dans le diélectrique avant la mise en place de la sphère.

2) - Le champ créé par un dipôle dans une sphère creuse s'obtient en résolvant l'équation de Laplace avec les conditions aux limites et vaut :

$$E_3 = 2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_0}{2 \epsilon_2 + \epsilon_0} \cdot \frac{p}{4 \pi \epsilon_0 a^3}$$

3) - Champ résultant :

$$E' = E_2 + E_3$$

$$E' = \frac{3 \epsilon_2}{2 \epsilon_2 + \epsilon_0} E_0 + 2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_0}{2 \epsilon_2 + \epsilon_0} \frac{p}{4 \pi \epsilon_0 a^3}$$

Dans le cas où la molécule ne possède pas de moment permanent,

$$M = \frac{4\pi a^3}{3} P = -\frac{4\pi a^3}{3} (\epsilon_2 - \epsilon_0) E_0$$

$$E' = \frac{3\epsilon_2^2}{2\epsilon_2 + \epsilon_0} E_0 + \frac{2(\epsilon_2 - \epsilon_0)}{3\epsilon_0(2\epsilon_2 + \epsilon_0)} P$$

$$E' = E_0 + \frac{P}{3\epsilon_0}$$

C'est le champ effectif de LORENTZ que l'on peut encore écrire dans les milieux à polarisation induite, sous la forme :

$$E' = \frac{\epsilon_2 + 2\epsilon_0}{3\epsilon_0} E_0$$

DEUXIEME PARTIE

FORMULES THEORIQUES SUR LES MELANGES

I - INTRODUCTION

De nombreuses relations ont été proposées par différents auteurs pour exprimer la permittivité diélectrique moyenne d'un mélange homogène de deux constituants solides 1 et 2, de permittivités diélectriques respectives ϵ_1 et ϵ_2 . Ces formules sont des approximations valables dans deux cas particuliers :

- La concentration du matériau de plus haute permittivité ϵ_2 est faible,
- Les permittivités ϵ_1 et ϵ_2 des constituants du mélange sont voisines.

Dans le cas général, ces formules ne permettent pas de calculer la permittivité diélectrique ϵ_2 d'un des constituants connaissant la valeur expérimentale de la permittivité moyenne ϵ_m du mélange, pour une concentration donnée, et la valeur ϵ_1 de l'autre constituant.

Nous rappèlerons brièvement les hypothèses de base de ces différentes formules, avant de donner une démonstration de la relation que nous proposons.

II - LES HYPOTHESES DES FORMULES DES MELANGES

- 1) - Formules de J. LOEB (a) et V.I. ODELEVSKIJ (b)

$$\frac{1}{\epsilon_m} = \frac{1 - \sqrt[3]{\delta}}{\epsilon_1} + \frac{\sqrt[3]{\delta}}{\epsilon_2} \quad (a) \quad (5)$$

δ pourcentage volumique du matériau 2

$$\epsilon_m = \epsilon_1 \left(1 + \frac{\delta}{\frac{1-\delta}{3} + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1}} \right) \quad (b)$$

Elles ont un caractère semi-empirique, et supposent l'existence de stratifications respectivement parallèles et perpendiculaires à la direction du champ électrique, ou d'inclusions, géométriquement définies et régulièrement réparties. (6)

2) - Formule de K. LICHTENECKER et K. ROTHER (7)

$$\epsilon_m^k = \delta \epsilon_2^k + (1 - \delta) \epsilon_1^k$$

$$\text{Log} \epsilon_m = \delta \text{Log} \epsilon_2 + (1 - \delta) \text{Log} \epsilon_1$$

a) - Hypothèses

LICHTENECKER a caractérisé la grandeur de la permittivité diélectrique d'un système hétérogène, par une fonction F, dépendant seulement de la permittivité ϵ_i des constituants faisant partie du système, et de leur concentration en volume δ_i :

$$\epsilon = F(\epsilon_i \delta_i)$$

La démonstration se réduit à la recherche de la nature de la fonction F

Soit donc un mélange de deux corps dont les propriétés physiques sont ϵ_1 et ϵ_2 dans les proportions (H) et $1 - (H)$

Les deux corps sont eux-mêmes formés par des mélanges de corps purs :

$$\xi_1 \left| \begin{array}{l} \delta_1 \\ \delta_2 \text{ proportion } \Theta_1 \end{array} \right.$$

$$\xi_2 \left| \begin{array}{l} \delta'_1 \\ \delta'_2 \text{ proportion } \Theta_2 \end{array} \right.$$

b) - Postulats
.....

Cette démonstration nécessite un certain nombre de postulats :

α) - ξ ne doit pas dépendre de la façon dont a été fait le mélange :

$$\xi = F (\xi_1 \xi_2 \textcircled{H})$$

β) - La fonction F doit satisfaire à la loi de proportionnalité et s'exprimer comme une fonction homogène du premier degré :

$$n F (\xi_1 \xi_2 \textcircled{H}) = F (n\xi_1, n\xi_2, \textcircled{H})$$

γ) - Loi sur les mélanges de corps qui résultent eux-mêmes du mélange de deux corps purs :

$$\xi = F \left[F(\xi_1 \xi_2 \delta), F(\xi_1 \xi_2 \delta') \Theta \right]$$

avec $\xi = F (\xi_1 \xi_2 \textcircled{H})$

et $\textcircled{H}$ fonction de δ δ' et Θ

$$\textcircled{H} = \textcircled{H}(\delta \delta' \Theta)$$

d'où

$$F (\xi_1 \xi_2 \textcircled{H}) = F \left[F (\xi_1 \xi_2 \delta), F (\xi_1 \xi_2 \delta') \Theta \right]$$

δ) - Constance du volume

$$\textcircled{H} = \delta \Theta + \delta' (1 - \Theta)$$

Pour simplifier l'écriture, on pose :

$$F (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \Theta) = F \quad (1)$$

$$F (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta) = f \quad (2)$$

$$F (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \delta') = f' \quad (3)$$

$$F (f, f', \Theta) = \bar{f} = F \quad (4)$$

Appliquons l'identité d'Euler à la dernière relation :

$$f \frac{\partial \bar{f}}{\partial F} + f' \frac{\partial \bar{f}}{\partial F} = F$$

Différentions l'égalité (4) $\bar{f} = F$

$$\text{par rapport à } \delta \quad \frac{\partial \bar{f}}{\partial f} \cdot \frac{\partial f}{\partial \delta} = \frac{\partial F}{\partial \Theta} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial \delta}$$

$$\text{par rapport à } \delta' \quad \frac{\partial \bar{f}}{\partial f'} \cdot \frac{\partial f'}{\partial \delta'} = \frac{\partial F}{\partial \Theta} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial \delta'}$$

Si l'on reporte dans l'identité d'Euler après division par $\frac{\partial F}{\partial \Theta}$ on obtient :

$$\frac{f \frac{\partial \Theta}{\partial \delta}}{\frac{\partial f}{\partial \delta}} + \frac{f' \frac{\partial \Theta}{\partial \delta'}}{\frac{\partial f'}{\partial \delta'}} = \frac{F}{\frac{\partial F}{\partial \Theta}}$$

$$\text{Or} \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \delta} = \Theta \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \delta'} = 1 - \Theta$$

$$\Theta \frac{f}{\frac{\partial f}{\partial \delta}} + (1 - \Theta) \frac{f'}{\frac{\partial f'}{\partial \delta'}} = \frac{F}{\frac{\partial F}{\partial \Theta}}$$

La dérivation par rapport à Θ donne, avec $\frac{\partial \Theta}{\partial \Theta} = \delta \cdot \delta'$

$$\frac{1}{\delta - \delta'} \left(\frac{f}{\frac{\partial f}{\partial \delta}} - \frac{f'}{\frac{\partial f}{\partial \delta'}} \right) = \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial \Theta} \right)^2 - F \frac{\partial^2 F}{\partial \Theta^2}}{\left(\frac{\partial F}{\partial \Theta} \right)^2}$$

Le deuxième membre de l'égalité ne doit dépendre ni de Θ ni de ξ_1 , ni de ξ_2 , il doit donc être égal à une constante k

$$\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial \Theta} \right)^2 - F \frac{\partial^2 F}{\partial \Theta^2}}{\left(\frac{\partial F}{\partial \Theta} \right)^2} = k$$

ou encore :

$$F \frac{\frac{\partial^2 F}{\partial \Theta^2}}{\left(\frac{\partial F}{\partial \Theta} \right)^2} = 1 - k$$

L'intégration par rapport à Θ donne :

$$\text{Log } \frac{\partial F}{\partial \Theta} = \text{Log } F^{1-k} + \text{Log } g(\xi_1, \xi_2) \quad (c)$$

Après une deuxième intégration par rapport à Θ il vient finalement :

$$\xi^k = \Theta \xi_1^k + (1 - \Theta) \xi_2^k$$

C'est la loi des puissances que nous écrivons encore avec nos notations :

$$\xi^k = \delta \xi_2^k + (1 - \delta) \xi_1^k$$

Si $k = 1$ couche perpendiculaire, combinaison parallèle

$$\xi = \sum \xi_i \delta_i$$

$k = -1$ couche parallèle, combinaison série

$$\xi = \frac{1}{\sum \frac{\delta_i}{\xi_i}}$$

Dans le cas où $k = 0$ on obtient par intégration de (a)

$$\text{Log } \epsilon = \delta \text{Log} \epsilon_2 + (1 - \delta) \text{Log} \epsilon_1$$

Cette formule conduit à des courbes théoriques $\epsilon_m = f(\delta)$ d'allure voisine des courbes expérimentales, mais elle n'est plus valable lorsqu'il s'agit de calculer la permittivité ϵ_2 d'un des constituants, à partir de la valeur expérimentale ϵ_m , de la permittivité ϵ_1 de l'autre constituant et des pourcentages volumiques. En effet, le postulat β) n'est pas applicable à la permittivité d'un mélange et à celle de ses constituants.

3) - Formule de RAYLEIGH et MAXWELL (8)

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon_1}{\epsilon_m + 2\epsilon_1} = \delta \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1}$$

Ainsi que toutes les suivantes, elle est relative à des grains sphériques noyés dans un constituant homogène et repose sur les propriétés additives de la polarisation.

Considérons un mélange formé de k constituants, soit x_k la fraction molaire de chaque composant, P_k leur polarisation molaire :

$$P = \sum_k x_k P_k \quad (1)$$

Si φ_k sont les fractions en volume, pour obtenir 1 cm³ du mélange, on prend $\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_k$ cm³ des composants 1, 2, ..., k

1 cm³ du mélange contient $x_k \frac{d}{M}$ mol/g du composant k,

$$\varphi_k \frac{d_k}{M_k} = x_k \frac{d}{M} \quad (2)$$

d_k et M_k : masse volumique et masse molaire du composant k , M est la masse moléculaire moyenne.

$$M = \sum_k x_k M_k$$

Reportons la valeur de x_k déduite de (2) dans (1)

$$P \frac{d}{M} = \sum_k \varphi_k \frac{d_k}{M_k} P_k$$

Employons la formule de Clausius Mosotti :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{N \alpha}{3 \epsilon_0} = P \text{ polarisation molaire}$$

Relation qui ne donne que des résultats approchés lorsque l'on s'éloigne de la symétrie sphérique.

$$\frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} = \sum_k \varphi_k \frac{\epsilon_k - 1}{\epsilon_k + 2}$$

Dans le cas de deux constituants :

$$\frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} = \delta \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2} + (1 - \delta) \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2}$$

En négligeant la participation du milieu (1) à la polarisation :

$$\frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} = \delta \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2}$$

Relation approchée, RAYLEIGH en 1892 a montré qu'elle n'était valable que pour de petites valeurs de δ . Il reprit le calcul en supposant les sphères placées en ordre rectangulaire. Toujours pour les petites valeurs de δ il obtint la formule :

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon_1}{\epsilon_m + 2\epsilon_1} = \delta \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1}$$

Relation analogue à la précédente pour $\epsilon_1 = 1$

4) - Formule de WIENER (9)

WIENER propose de remplacer la formule précédente par :

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon_1}{\epsilon_m + u\epsilon_1} = \delta \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + u\epsilon_1}$$

u dépend de la répartition des inclusions dans le milieu. Supposons les inclusions représentées par des feuillets parallèles, la constante diélectrique mesurée perpendiculairement à ces feuillets est obtenue en faisant $u = 0$. Celle mesurée parallèlement au plan des lames est obtenue avec $u = \infty$. Pour tous les autres cas, u doit être compris entre 0 et l'infini.

WIENER supposait que u ne devait dépendre que de la forme et de la grosseur des particules. STOKER a démontré par la suite que cette affirmation était inexacte.

5) - Formule de BRUGGEMAN (8)

La formule de WIENER a été reprise par BRUGGEMAN, il calcule la constante diélectrique d'un ensemble de particules régulièrement arrangées - de forme définie - et de ceci en déduit la formule pour un diélectrique arbitraire.

Pour des particules sphériques, son calcul conduit à l'équation :

$$\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_m}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = (1 - \delta) \sqrt[3]{\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_1}}$$

6) - Formule de BOTCHER (8)

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_1}{3\varepsilon_m} = \delta \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m}$$

En introduisant une polarisation induite moyenne :

$$P_m = (\varepsilon_m - \varepsilon_0) E$$

on peut écrire

$$P_m = \delta P_2 + (1 - \delta) P_1$$

δ étant le pourcentage volumique du matériau 2 noyé dans 1 et $1 - \delta$ le pourcentage volumique du matériau 1

D'autre part, par définition :

$$P_2 = (\varepsilon_2 - \varepsilon_0) E_2$$

$$P_1 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) E_1$$

Si l'on considère les matériaux 1 et 2 comme des grains sphériques isolés dans le matériau de perméabilité moyenne ε_m , la résolution de l'équation de Laplace montre que le champ est uniforme à l'intérieur des grains et que son intensité est donnée par les formules :

$$E_2 = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m} E \quad \text{et} \quad E_1 = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} E$$

Ces expressions ne sont exactes que si l'on suppose le champ électrostatique, dans le diélectrique de perméabilité ε_m , uniforme.

D'où en identifiant les deux expressions donnant ε_m

$$\delta (\varepsilon_2 - \varepsilon_0) \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m} + (1 - \delta)(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} = \varepsilon_m - \varepsilon_0$$

Soit

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_1}{3\varepsilon_m} = \delta \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m}$$

Nous pouvons faire les mêmes remarques que pour la formule de LICHTENECKER. Les valeurs de ε_2 obtenues à partir des valeurs expérimentales de ε_m , pour ε_1 donnée, sont complètement aberrantes.

III - FORMULE D'ADDITIVITE ENERGETIQUE PROPOSEE

Nous avons repris ce problème en nous appuyant sur des considérations purement énergétiques et en tenant compte du fait que dans un condensateur, l'énergie est effectivement localisée dans l'espace diélectrique où agit le champ électrique.

Considérons une lame diélectrique à faces parallèles d'épaisseur d et de permittivité diélectrique ε . Supposons les deux faces planes en regard métallisées de manière à constituer les armatures d'un condensateur sans lame d'air. Si V est la différence de potentiel entre les armatures, l'intensité du champ électrostatique uniforme dans le diélectrique est $E = \frac{V}{d}$. L'énergie électrostatique localisée dans l'unité de volume de diélectrique est :

$$W = \frac{1}{2} \varepsilon E^2$$

Considérons maintenant une lame diélectrique d'un matériau de permittivité ε_1 , contenant des inclusions

de forme sphérique et de petite dimension d'un matériau de permittivité ϵ_2 , les pourcentages volumiques des deux matériaux 1 et 2 étant respectivement $1-\delta$ et δ .

Pour des valeurs de δ faibles, on peut admettre que la lame se comporte comme un milieu homogène de permittivité moyenne $\epsilon_{mo} = f(\delta)$, et la densité d'énergie électrostatique dans le diélectrique s'écrit alors :

$$W = \frac{1}{2} \epsilon_{mo} E^2 \quad (1)$$

le champ électrique ayant la même valeur que précédemment. D'autre part la résolution de l'équation de Laplace nous permet d'obtenir la relation existant entre le champ électrique E_2 régnant à l'intérieur des inclusions sphériques du matériau 2, et le champ E_1 régnant dans le matériau 1, que l'on supposera sensiblement uniforme.

$$E_2 = \frac{3\epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} E_1 \quad (2)$$

Soit $\widehat{AB}$ une ligne de force du champ électrique joignant les deux armatures A et B du condensateur. Statistiquement, les trajets de cette ligne de force dans les milieux 1 et 2 sont proportionnels aux concentrations volumiques. On peut donc écrire :

$$V = \int_A^B E \, dl = E_1 \, d \, (1-\delta) + E_2 \, d \, \delta$$

d'où

$$E = E_1 (1 - \delta) + E_2 \delta \quad (3)$$

Les relations (2) et (3) donnent :

$$(1 - \delta) E_1 + \delta \frac{3\epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} E_1 = E$$

d'où

$$E_1 = \frac{E}{1 - \delta + \frac{3\varepsilon_1 \delta}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}} = \frac{E}{1 + \delta (A - 1)}$$

en posant

$$A = \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}$$

On a de même

$$E_2 = A E_1 = \frac{A E}{1 + \delta (A - 1)}$$

Ecrivons que la densité d'énergie électrostatique moyenne dans le condensateur équivalent, est la somme des énergies locales des diélectriques 1 et 2 :

$$\frac{1}{2} \varepsilon_{mo} E^2 = \frac{1}{2} (\delta \varepsilon_2 E_2^2 + (1 - \delta) \varepsilon_1 E_1^2)$$

Soit en remplaçant E_1 et E_2 par leur valeur :

$$\varepsilon_{mo} = \frac{\delta \varepsilon_2 A^2 + (1 - \delta) \varepsilon_1}{(1 + \delta (A - 1))^2}$$

Cette expression de la permittivité diélectrique ε_{mo} moyenne reste valable dans la mesure où l'on peut admettre que le diélectrique 2 est noyé dans le diélectrique 1, et tant que les interactions entre les grains de permittivité ε_2 sont négligeables, c'est à dire pour de faibles valeurs de la concentration.

Si cette condition n'est pas remplie, on peut admettre au contraire que ce sont les particules du milieu 1 qui sont noyées dans le milieu 2.

Un raisonnement analogue au précédent nous donne :

$$\varepsilon_{m1} = \frac{\delta \varepsilon_2 + (1 - \delta) \varepsilon_1 B^2}{(\delta + (1 - \delta) B)^2}$$

Pour des concentrations δ quelconques, nous pouvons admettre qu'il existe simultanément dans le diélectrique des régions dans lesquelles les inclusions du diélectrique 2 sont noyées dans le diélectrique 1 et des régions où, au contraire, le diélectrique 1 peut être considéré comme inclus dans le diélectrique 2, les probabilités de présence de telles régions étant respectivement proportionnelles aux concentrations $1 - \delta$ et δ

On peut écrire la densité d'énergie moyenne sous la forme

$$W = (1 - \delta) W_0 + \delta W_1 = \frac{1}{2} \varepsilon_m E^2$$

avec :

$$W_0 = \frac{1}{2} \varepsilon_{m0} E^2 \quad \text{et} \quad W_1 = \frac{1}{2} \varepsilon_{m1} E^2$$

On obtient donc :

$$\varepsilon_m = (1 - \delta) \varepsilon_{m0} + \delta \varepsilon_{m1}$$

En définitive, pour une valeur quelconque de la concentration δ , la permittivité diélectrique moyenne ε_m est donnée par la relation :

$$\varepsilon_m = (1 - \delta) \frac{\delta \varepsilon_2 A^2 + (1 - \delta) \varepsilon_1}{(1 + \delta(A - 1))^2} + \delta \frac{\delta \varepsilon_2 + (1 - \delta) \varepsilon_1 B^2}{(\delta + (1 - \delta) B)^2}$$

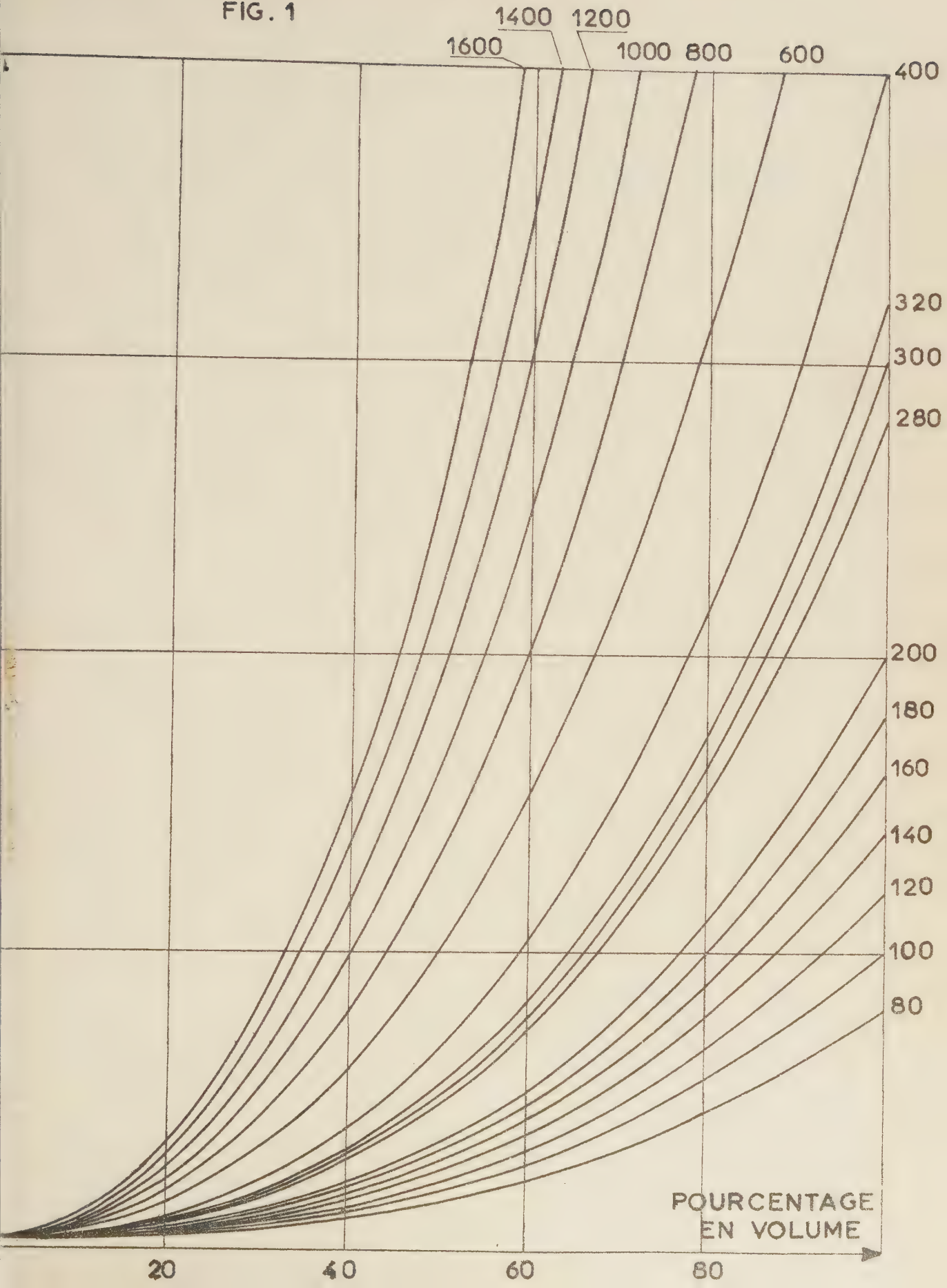
avec

$$A = \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}$$

$$B = \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

Cette formule nous a permis de construire le réseau de courbes $\frac{\epsilon_m}{\epsilon_0} = f(\delta)$ de la figure 1 pour $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_0} = 2,56$ donné (polystyrène) et pour $\frac{\epsilon_2}{\epsilon_0}$ variant entre 80 et 1600.

FIG. 1



TROISIEME PARTIE

METHODE EXPERIMENTALE DE MESURE DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE

MOYENNE DES MELANGES

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Cette étude expérimentale a été entreprise dans le but de déterminer la permittivité diélectrique ϵ_2 de matériaux solides pulvérulents sur lesquels une détermination directe s'était avérée impossible. En effet, certains oxydes mixtes (Pb Ti O_3 , Pb Zr O_3 etc....) sont difficilement agglomérés et frittés sous forme de disques céramiques à l'état pur, par suite de leur instabilité à tout traitement thermique. Ces oxydes se décomposent partiellement, perdant leur structure stoechiométrique et en même temps les propriétés physiques qui s'y rattachent.

Dans un premier temps, nous avons vérifié la formule précédemment établie à partir d'un matériau de haute permittivité diélectrique ϵ_2 , fritté et donc parfaitement connu, nous avons choisi le titanate de stontium Sr Ti O_3 . Ce matériau non ferroélectrique a une structure cubique à face centrée.

Dans un deuxième temps nous avons étudié des matériaux de permittivité diélectrique inconnue Pb Ti O_3 , Pb Zr O_3 .

Le solvant employé était le polystyrène, c'est un des plus anciens matériaux à faibles pertes connus. C'est un polymère de poids moléculaire élevé ($\text{C}_6\text{H}_5 \text{ CH-CH}_2$)_n, n étant en général supérieur à 500;

Ses propriétés sont les suivantes :

-- Poids spécifique : 1,05 - 1,07

-- Rigidité diélectrique : 20.000 Volt/mm

pendant une minute

-- Constante diélectrique : 2,45 - 2,6

-- $T_g \delta = 0,0003$

Le polystyrène employé se présentait sous forme d'une poudre blanche, de poids spécifique 1,06, de constante diélectrique 2,56 et qui se ramollit vers 80°C.

1) - Titanate de strontium

La céramique a été fabriquée suivant la technique précédemment décrite par L. Eyraud. (10)



Les mesures de référence sont faites sur des échantillons ayant un diamètre voisin de 16 mm et une épaisseur de quelques millimètres.

La céramique est ensuite broyée dans un mortier et passée dans un tamis de 450 μ .

La poudre ainsi obtenue est mélangée intimement avec la poudre de polystyrène dans les proportions désirées. Le mélange est alors versé dans le moule à presser sur lequel est placé un dispositif de chauffage.

Après compression de la poudre jusqu'à la pression nécessaire 4200 PSI soit 300 kg/cm², on branche le dispositif de chauffage. L'échantillon est maintenu à 140° - 150°C pendant quelques minutes, puis le chauffage est arrêté. L'échantillon est alors gardé sous pression jusqu'à refroidissement complet du moule.

De cette façon le polystyrène est complètement polymérisé lorsqu'on fait cesser la pression. Toute l'opération dure de 15 à 20 minutes environ.

Après décompression, la pastille est éjectée lentement du moule à l'aide du piston.

2) - Titanate de plomb

Il est difficile d'obtenir des céramiques de Pb Ti O_3 par suite de sa décomposition à haute température. Nous avons donc fabriqué de la poudre par la méthode décrite par M. Richard (11). On chauffe pendant 4 heures à 900°C un mélange de $\text{Pb O} + \text{Ti O}_2$ avec excès de Pb O . L'excès de Pb O est ensuite extrait par un lavage dans l'acide acétique bouillant.

La micrographie a montré une poudre très cristallisée dont le diamètre des grains peut-être évalué à environ 5 microns, et de forme sensiblement cubique. Un examen en diffraction permet de vérifier la structure du produit ainsi élaboré.

Cette poudre est ensuite mélangée avec la poudre de polystyrène et le même processus de moulage que précédemment est effectué.

3) - Zirconate de plomb

Il est également difficile de fabriquer des céramiques de Pb Zr O_3 . La préparation de la poudre est décrite par S. Roberts (12). On mélange Pb O et Zr O_2 , au broyeur à boulets, en suspension aqueuse pendant une heure. La poudre séchée est passée au pilon puis tamisée dans un tamis de 50μ et ensuite calcinée pendant une heure à 1050°C dans un récipient clos en platine.

II - DETERMINATION DES POURCENTAGES EN VOLUME

Les échantillons terminés se présentent sous forme de pastilles circulaires, de surface $S = 7,9 \text{ cm}^2$, d'épaisseur variable.

Les systèmes obtenus par compression contiennent toujours des pores d'air, et constituent des systèmes ternaires. Pour établir les lois des propriétés diélectriques de tels systèmes, il est indispensable de connaître les valeurs exactes des concentrations volumiques de chacun des constituants. Une telle précision s'avère particulièrement importante pour les systèmes décrits, puisqu'ils comportent des substances de caractéristiques électriques très différentes

Pour un système binaire, la connaissance de la masse volumique de l'échantillon et de celle des deux constituants suffit à déterminer la concentration volumique. En effet, la masse volumique de l'échantillon est : (13)

$$d = d_1 \delta_1 + d_2 \delta_2$$

d_1 , d_2 , δ_1 , δ_2 , sont respectivement les masses volumiques et les concentrations volumiques du premier et du deuxième constituant, d est la masse volumique du mélange.

Comme :

$$\delta_1 + \delta_2 = 1$$

L'expression précédente peut s'écrire :

$$d = d_1 \delta_1 + d_2 (1 - \delta_1)$$

D'où

$$\delta_1 = \frac{d - d_2}{d_1 - d_2}$$

Pour un système ternaire, cas qui nous intéresse, les trois constituants étant, le solvant, le diélectrique et l'air, nous avons :

$$d = d_1 \delta_1 + d_2 \delta_2 + d_3 \delta_3 \quad (1)$$

avec :

$$\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 = 1$$

Ces conditions ne suffisent pas à déterminer les concentrations volumiques, car nous n'avons que deux équations pour trois inconnues. Toutefois, on peut déterminer ces concentrations lorsqu'on connaît le rapport des concentrations en volume des deux constituants principaux de l'échantillon :

$$\beta = \frac{\delta_1}{\delta_2}$$

On obtient ce rapport lorsqu'on connaît les volumes des constituants entrant dans le mélange.

$$\beta = \frac{v_1}{v_2}$$

avec $v_1 = \frac{P_1}{d_1}$

$$v_2 = \frac{P_2}{d_2}$$

P_1 et P_2 étant les masses respectives des deux constituants.

Il suffit, pour déterminer β , de peser les poudres de chaque constituant avant de les mélanger.

En remplaçant δ_1 par $\beta \delta_2$ dans la relation (1) et en négligeant le troisième terme de l'addition. (ce troisième terme étant infiniment petit puisqu'il se rapporte à l'air), les concentrations volumiques du premier et du deuxième constituant se traduiront par les expressions :

$$\delta_1 = \frac{d \beta}{d_1 \beta + d_2}$$

$$\delta_2 = \frac{d}{d_1 \beta + d_2}$$

La concentration volumique des pores d'air sera :

$$\delta_3 = 1 - (\delta_1 + \delta_2)$$

Calcul d'erreur

$$\delta_1 = \frac{d\beta}{d_1\beta + d_2}$$

$$\frac{\Delta\delta_1}{\delta_1} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta\beta}{\beta} + \frac{\Delta(d_1\beta + d_2)}{d_1\beta + d_2} \quad (2)$$

Les erreurs sur les masses volumiques sont de l'ordre de 1%

$$\text{Or : } \beta = \frac{P_1 d_2}{P_2 d_1}$$

La mesure des masses se fait à l'aide d'une balance de laboratoire Mettler, type B5, avec une précision du 1/10 de milligramme, les masses mesurées étant de l'ordre du gramme, l'erreur relative est inférieure à 1/10 000 donc négligeable par rapport à l'erreur commise sur les masses volumiques.

$$\frac{\Delta\beta}{\beta} = \frac{\Delta d_2}{d_2} + \frac{\Delta d_1}{d_1}$$

d_2 , masse volumique du titanate de strontium = 5,1

d_1 , masse volumique du polystyrène = 1,06

Après développement et calculs numériques de la relation (2), nous obtenons :

$$\frac{\Delta\delta_1}{\delta_1} = \frac{4}{100}$$

$$\delta_2 = \frac{d}{d_1\beta + d_2}$$

Un calcul analogue nous donne :

$$\frac{\Delta\delta_2}{\delta_2} = \frac{2}{100}$$

III - PRINCIPE DES MESURES

Toutes les mesures expérimentales ont été effectuées à l'aide d'un pont Muirhead type D. 897 B fonctionnant à la fréquence de 1000 Hz, avec une cellule de mesure pour solide.

La cellule est placée aux bornes du pont. On mesure la capacité sans diélectrique dans la cellule, puis avec le diélectrique à étudier. Par application de formules simples, on déduira de ces mesures la valeur de la permittivité de l'échantillon et la tangente de l'angle de pertes.

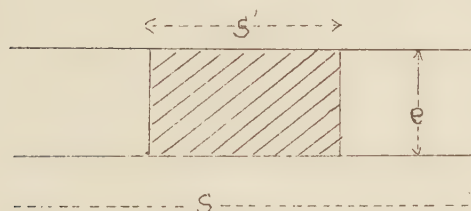
Cellule de mesure

Elle constitue un condensateur plan, dont les plateaux sont rigoureusement parallèles (Diamètre : 5,7 cm, Surface : 25,5 cm²)

L'isolement des électrodes inférieures est assuré par un barreau de quartz cylindrique de diamètre 4 cm. Le déplacement de l'électrode supérieure est obtenu à l'aide d'une vis micrométrique. On peut ainsi connaître la distance des électrodes à $\pm 0,01$ mm près.

Calcul de ϵ_r

Soit S la surface totale de l'armature de la cellule,



S' la surface occupée par l'échantillon de constante diélectrique ϵ_2 (14)

e l'écartement des armatures.

Dans la mesure sans échantillon, on détermine une capacité C_1

$$C_1 = \frac{\epsilon_0 S}{e}$$

Dans la mesure avec échantillon, on détermine C_2

$$C_2 = \frac{\epsilon_0 (S - S')}{e} + \frac{\epsilon S'}{e}$$

La variation de capacité due à l'introduction de l'échantillon a pour valeur :

$$\begin{aligned}\Delta C &= C_2 - C_1 = \frac{\epsilon_0(S - S')}{e} + \frac{\epsilon S'}{e} - \frac{\epsilon_0 S}{e} \\ &= \frac{1}{2}(\epsilon_0 S + \epsilon S' - \epsilon_0 S' - \epsilon_0 S) \\ &= -\frac{S'}{e}(\epsilon - \epsilon_0)\end{aligned}$$

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \frac{e \Delta C}{\epsilon_0 S'}$$

Dans le système MKSA

$$\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi 10^9}$$

e en mètre

ΔC en Farad

$$\epsilon_r = 1 + \frac{11,3 \cdot 10^{10} e \Delta C}{S'}$$

Les mesures nous donnent en principe e en cm, S' en cm², et C en pf, avec ces unités la formule devient :

$$\epsilon_r = 1 + \frac{11,3 e_{\text{cm}} C_{\text{pf}}}{S'_{\text{cm}^2}}$$

Calcul d'erreur

$$\epsilon_r = 1 + \frac{11,3 e (C_2 - C_1)}{S'}$$

$$\frac{\Delta(\epsilon_r - 1)}{\epsilon_r - 1} = \frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta(C_2 - C_1)}{C_2 - C_1} + \frac{\Delta S'}{S'} = \frac{\Delta \epsilon_r}{\epsilon_r}$$

1 est négligeable devant ϵ_r

L'épaisseur e est mesurée au palmer avec une précision de 10 μ

Précision de la mesure de C : ± 1 pf

Le diamètre de l'échantillon est mesuré au pied à coulisse, précision : $\pm 0,05$ mm

D'où

$$\frac{\Delta \epsilon_r}{\epsilon_r} = \frac{6}{100}$$

Calcul de tangente δ

Les pertes pour la cellule à vide étant pratiquement nulles, on mesure directement par simple lecture les pertes de l'échantillon au cours de la deuxième mesure.

IV - RESULTATS

1) - Titanate de strontium

La permittivité diélectrique mesurée directement sur une céramique à température ambiante est $\epsilon_2 \neq 280\epsilon_0$.

A partir de ces céramiques, nous avons fait quelques mélanges ayant des concentrations volumiques de plus en plus élevées, jusqu'à 50% environ. Il est très difficile de réaliser des échantillons de concentration supérieure car la porosité croît avec la charge de la matière plastique.

La figure 2 résume les résultats obtenus pour ces différentes concentrations, à l'aide des formules de Lichteneker, de Böttcher (ces deux formules nous ayant paru par leur démonstration et leur résultat, les plus valables) et de la formule proposée dans le présent travail. Nous voyons que les allures de ces trois courbes sont plus ou moins voisines de la courbe expérimentale. Par contre le tableau 1 résume les valeurs de ϵ_2 calculées à partir des formules précédentes.

Nous constatons que les résultats donnés par la formule de Lichteneker varient beaucoup d'une concentration à l'autre, ceux de la formule de Böttcher, sont aberrants, puisque certains sont négatifs, alors que les valeurs calculées à partir de la dernière formule diffèrent de moins de 10% de la valeur mesurée sur un échantillon céramique.

TABLEAU 1

% Sr Ti O ₃	ϵ_m/ϵ_0	ϵ_2/ϵ_0 Lichtenecker	ϵ_2/ϵ_0 Böttcher	ϵ_2/ϵ_0 f. proposée
21	9	1200	-169	270
33	19,25	1440	293	260
36	21,5	1100	204	250
42	30	1180	167	240
50	44,5	610	158	255

2) - Titanate de plomb, zirconate de plomb

Ce sont des matériaux de permittivité diélectrique inconnue, les valeurs données dans la littérature étant très variables d'un auteur à l'autre.

Nous avons vu que les grains de poudre de Pb Ti O₃ se présentent sous une forme sensiblement cubique, ce qui permet de réaliser des échantillons à concentration volumique plus importante, l'empilement étant plus compact que dans le cas de sphères.

Les courbes 3 et 4 résument les résultats expérimentaux obtenus pour ces deux corps :

$$\epsilon_{\perp} = f(\delta)$$

$$\text{tangente de l'angle de pertes} = f(\delta)$$

Les tableaux 2 et 3 donnent les résultats comparatifs obtenus à partir des différentes formules. La dispersion la plus faible pour la permittivité ϵ_2 , calculée à partir de ϵ_m , mesurée pour différentes concentrations, est encore obtenue à l'aide de la formule proposée.

TABLEAU 2

% Pb Ti O ₃	ϵ_m/ϵ_0	ϵ_2/ϵ_0	ϵ_2/ϵ_0	ϵ_2/ϵ_0
		Lichtenecker	Böttcher	F. proposée
18,7	7,1	647	-133	200
29,4	12,62	600	264	200
51,4	38,8	526	125	200
61,16	45	295	101	160
66	61	335	119	180

A la température ambiante, on peut donner les valeurs suivantes de la permittivité :

- Pour Pb Ti O₃ ferroélectrique $\epsilon_2 \approx 190 \epsilon_0$

- Pour Pb Zr O₃ antiferroélectrique $\epsilon_2 \approx 110 \epsilon_0$

TABLEAU 3

% Pb Zr O ₃	ϵ_m/ϵ_0	ϵ_2/ϵ_0	ϵ_2/ϵ_0	ϵ_2/ϵ_0
		Lichtenecker	Böttcher	f. proposée
18,7	5,6	205	420	130
28,7	8,6	217	90	120
50,6	19,6	168	58	100
64,2	28,4	120	55	90

FIG. 2

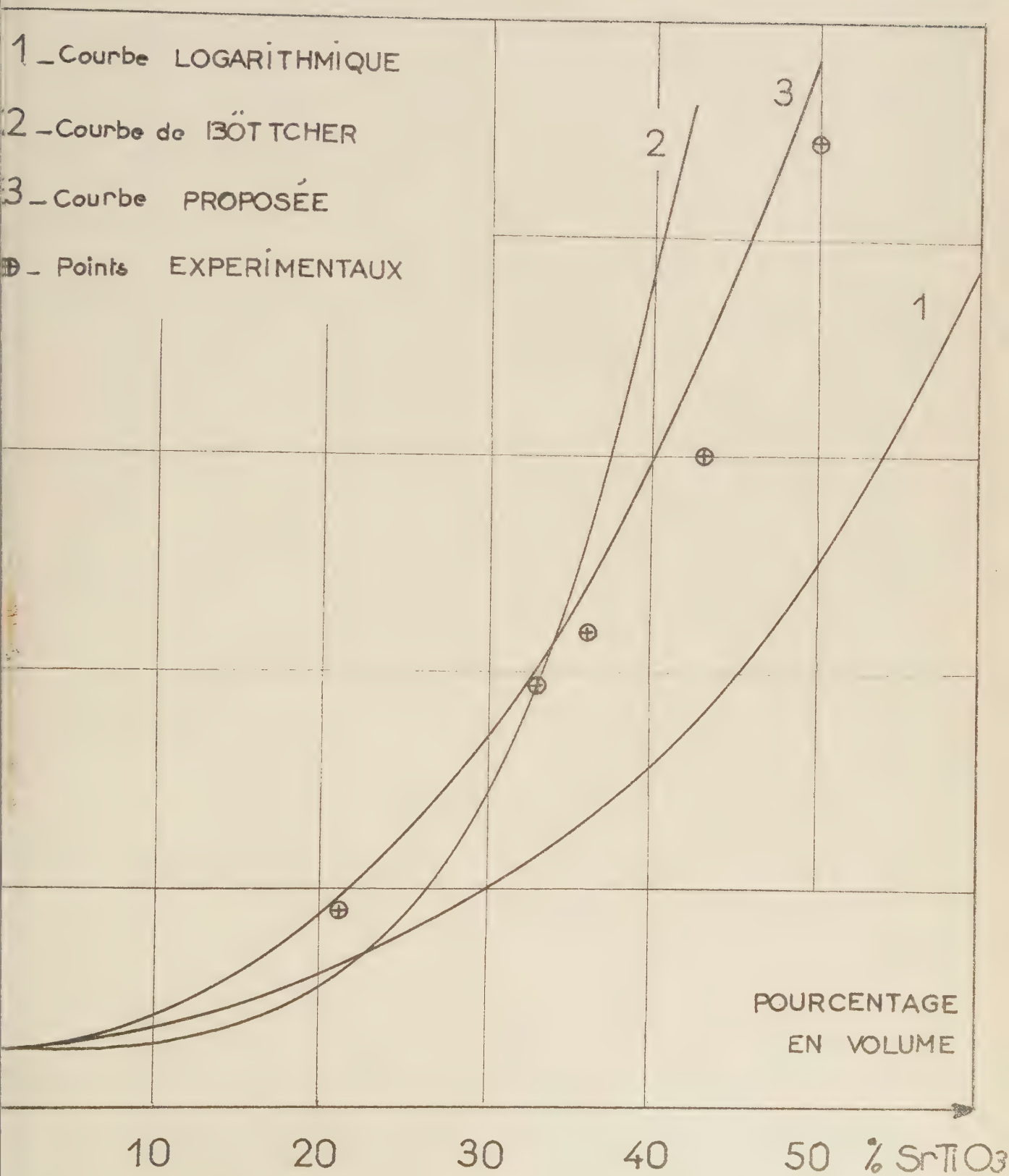


FIG. 3

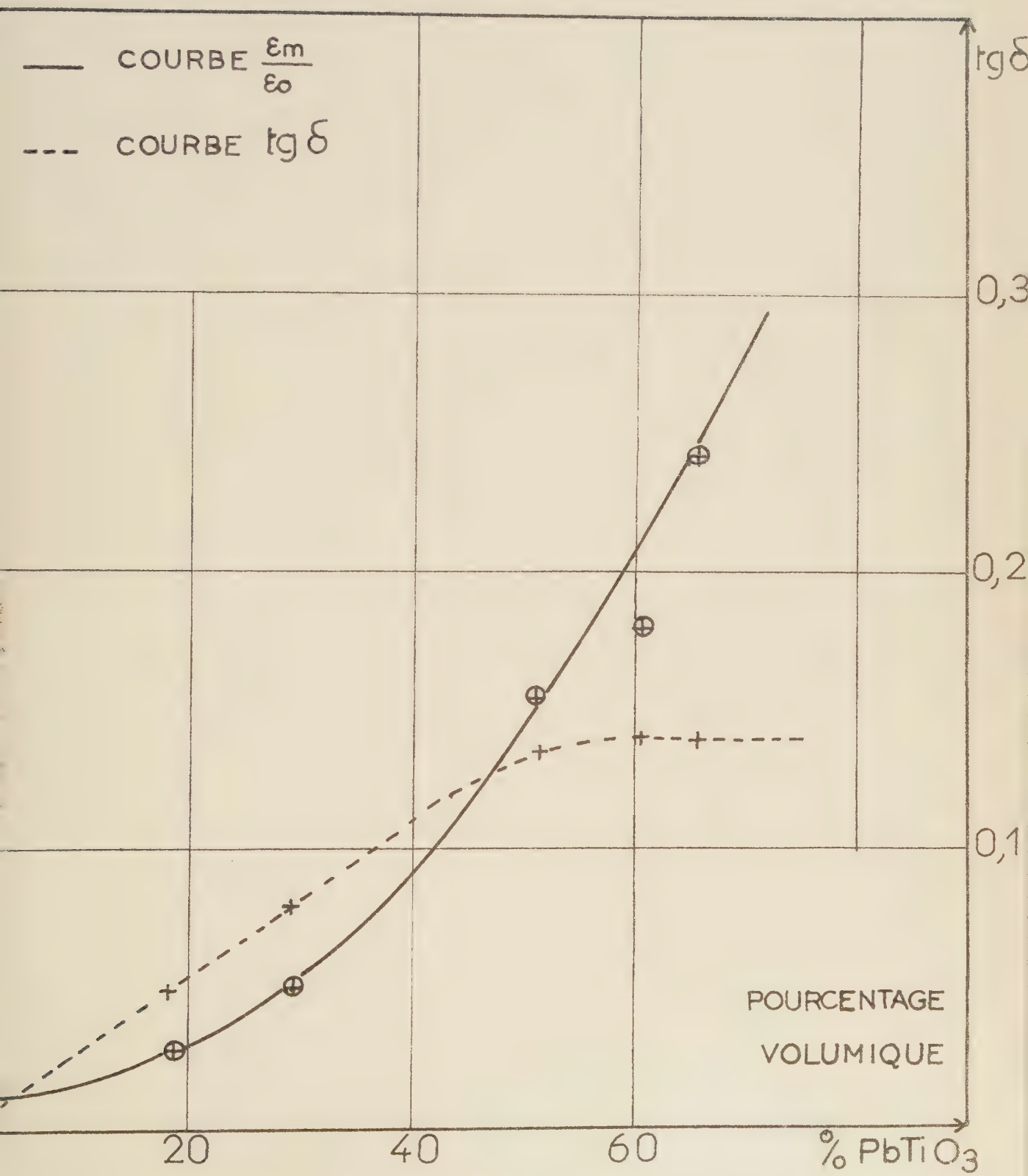
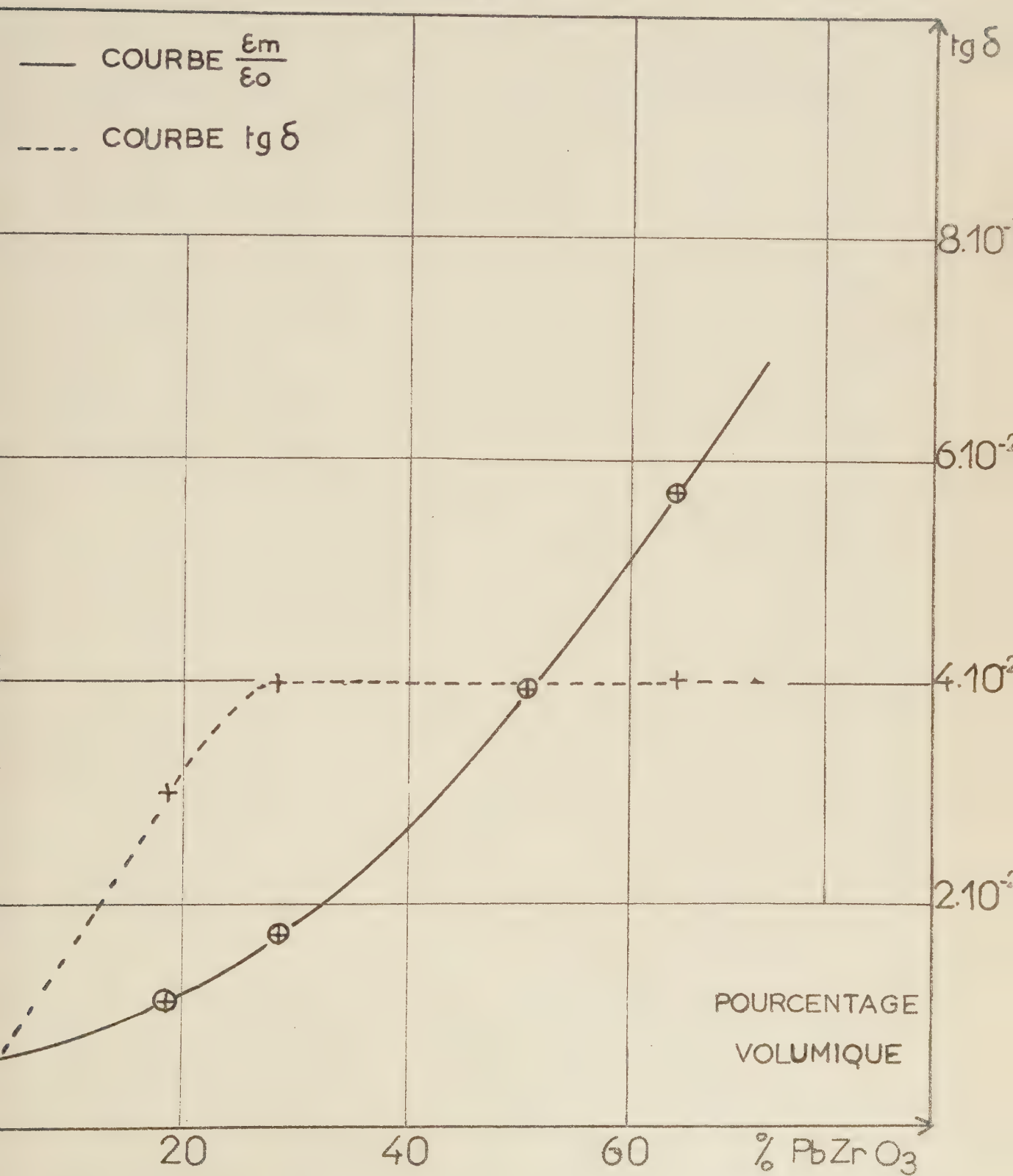


FIG. 4



QUATRIEME PARTIE

ETUDE D'UN CORPS FERROELECTRIQUE DE TRES HAUTE PERMITTIVITE

I - ETUDE EN FONCTION DU POURCENTAGE

Dans un troisième temps, nous avons étudié le mélange Ba Ti O₃ ferroélectrique-polystyrène.

Comme dans le cas du titanate de strontium nous avons fabriqué des céramiques selon la méthode décrite par L. Eyraud, et déterminé la constante diélectrique ϵ_2 qui varie de 1300 à 1500 suivant le frittage.

Ces céramiques sont ensuite broyées et passées à travers des tamis de plus en plus fins, ce qui nous permet d'avoir des grains de différentes grosseurs.

Pour faire cette étude, nous avons pris des grains moyens dont le diamètre varie entre 180 et 450 μ . Nous avons fait plusieurs échantillons dont nous avons mesuré ϵ_m et déterminé ϵ_2 au moyen de notre abaque. Les résultats sont résumés dans le tableau 4 et la courbe 5.

Nous constatons que, contrairement à ce qui se passait pour les matériaux précédemment étudiés, la valeur de ϵ_2 du titanate de baryum calculée à partir de la formule proposée augmente en fonction du pourcentage.

TABLEAU 4

% Ba Ti O ₃	6,5	12	15	20	26	32,5	46
ϵ_m	3,28	4,45	5,46	7,13	14,36	31	96
ϵ_2	180	200	210	240	320	550	870

II - ETUDE EN FONCTION DE LA GROSSEUR DES GRAINS

Nous avons fait une série d'échantillons ayant un pourcentage volumique donné, 28% environ, mais avec des grosseurs de grains différentes. Nous avons déterminé comme précédemment ϵ_m et ϵ_2 , tableau 5 courbe 6

Tableau 5

gros- seur des grains	>50 μ	0,13 mm	0,30 mm	0,75 mm	1,10 mm	1,35 mm	1,78 mm	2,25 mm	2,6 mm
ϵ_m	18,87	18,47	14,36	16,8	29,5	44	34	39,6	19
ϵ_2	400	400	320	300	700	950	900	1050	900

Pour des grains petits, la constante diélectrique est faible, ensuite elle augmente avec la taille des grains.

Les deux expériences précédentes, mettent en évidence des variations anormales de ϵ_2 en fonction de la concentration d'une part, de la grosseur des grains d'autre part, variations dont les origines sont probablement communes.

Afin de confirmer l'existence d'un comportement anormale du titanate de baryum ou d'un mélange (Ba, Sr, Ti O₃) à haute permittivité, nous avons effectué la troisième expérience suivante.

FIG. 5

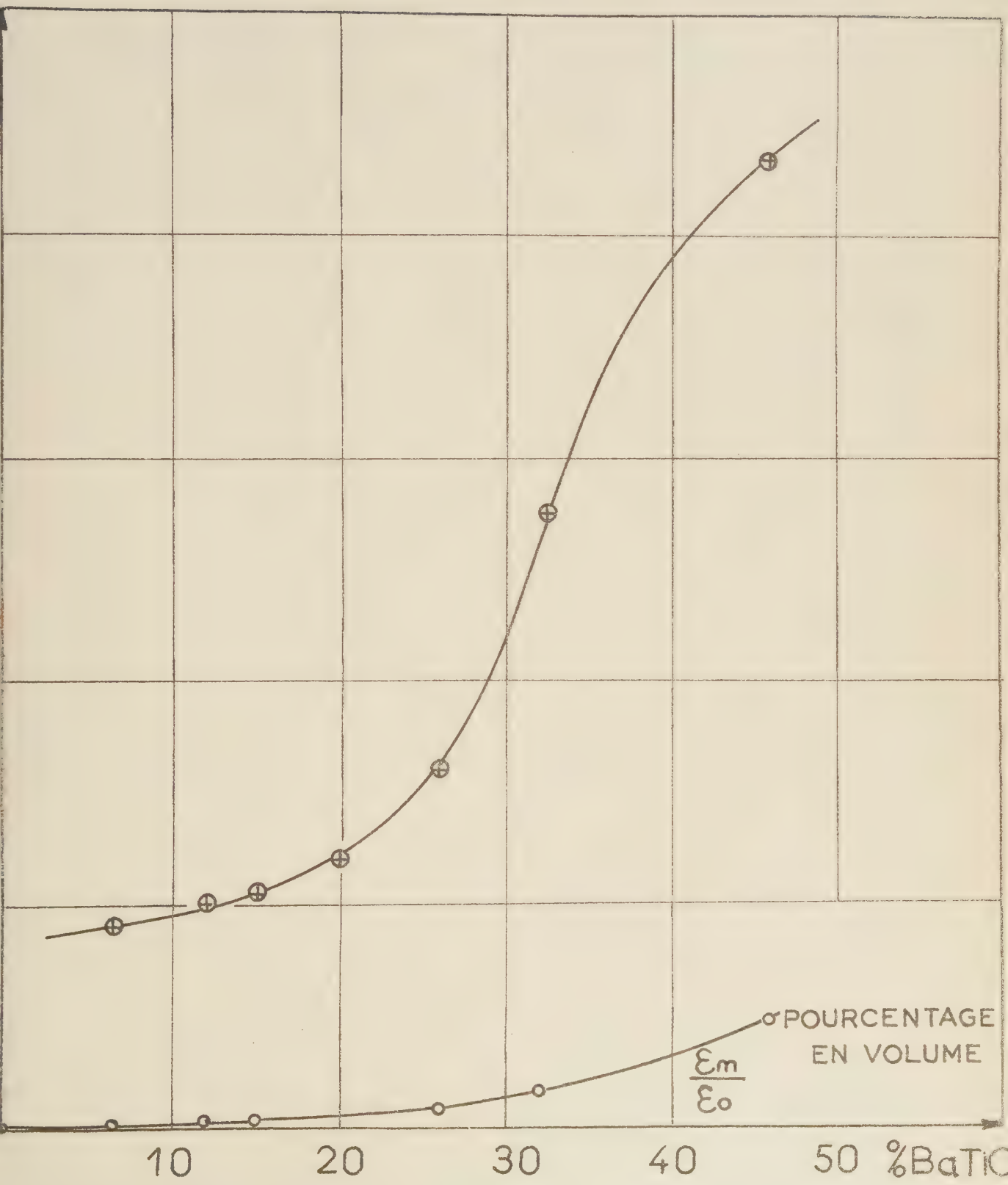
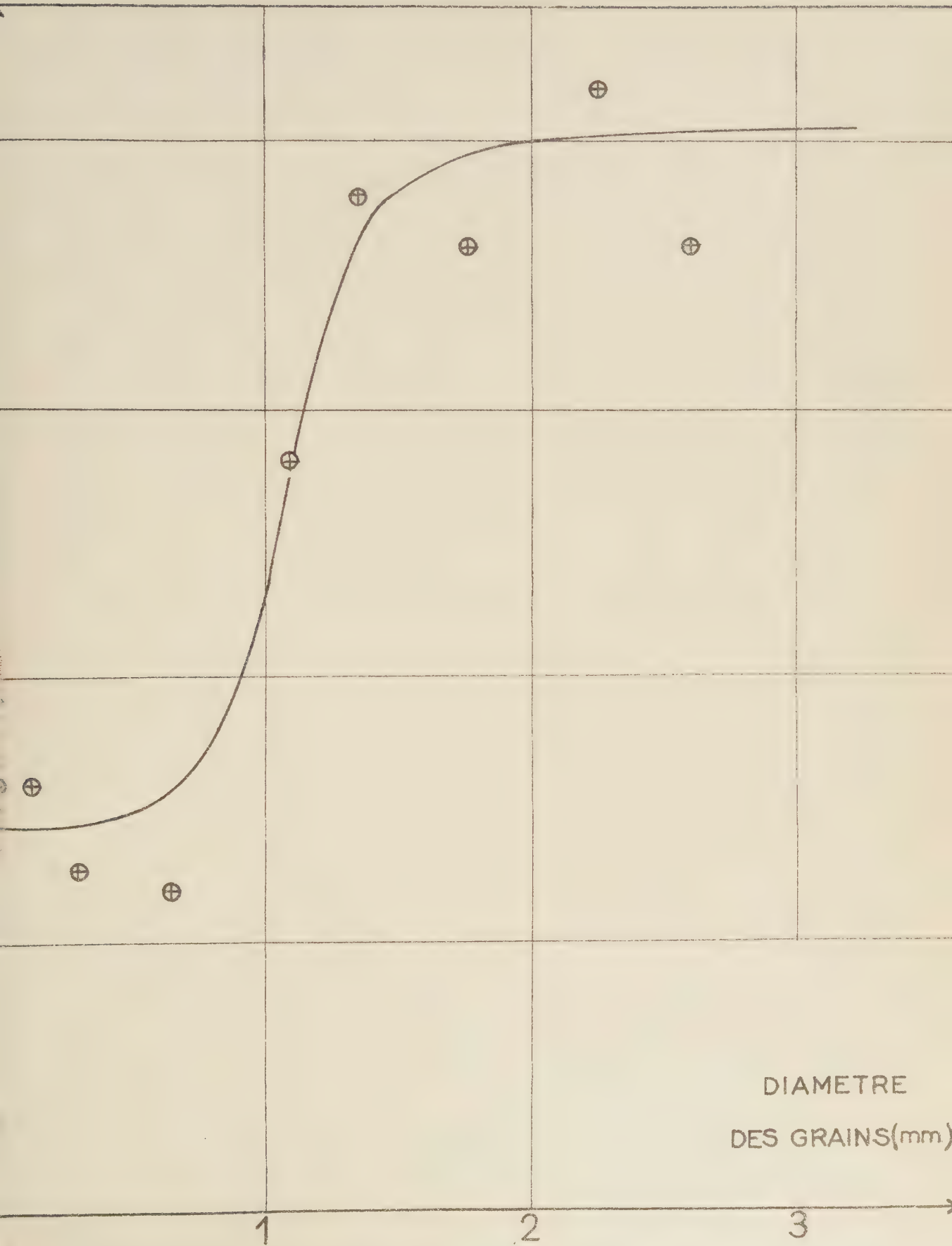


FIG. 6



III -- ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Nous avons étudié en fonction de la température, le mélange $\text{Ba}_{0,7} \text{Sr}_{0,3} \text{TiO}_3$ ferroélectrique-polystyrène, pour une concentration de 65% de polystyrène. La courbe expérimentale $\epsilon_m = f(\theta)$ de la permittivité moyenne du mélange en fonction de la température, est donnée figure 7. Sur cette courbe, on ne remarque pas l'exhaussement de la permittivité moyenne ϵ_m qu'on pourrait s'attendre à trouver autour du point de Curie du titanate mixte ($T_c = 31^\circ\text{C}$). Sur cette même figure 7 sont portées les valeurs de $\epsilon_2 = f(\theta)$ mesurées directement sur un échantillon céramique et les valeurs $\epsilon_2 = f(\theta)$ calculées à partir de la formule proposée. Tout se passe comme si la permittivité diélectrique ϵ_2 du matériau ferroélectrique dispersé restait faible et sensiblement constante dans le mélange.

IV - ESSAI D'INTERPRETATION DE CES DERNIERS RESULTATS

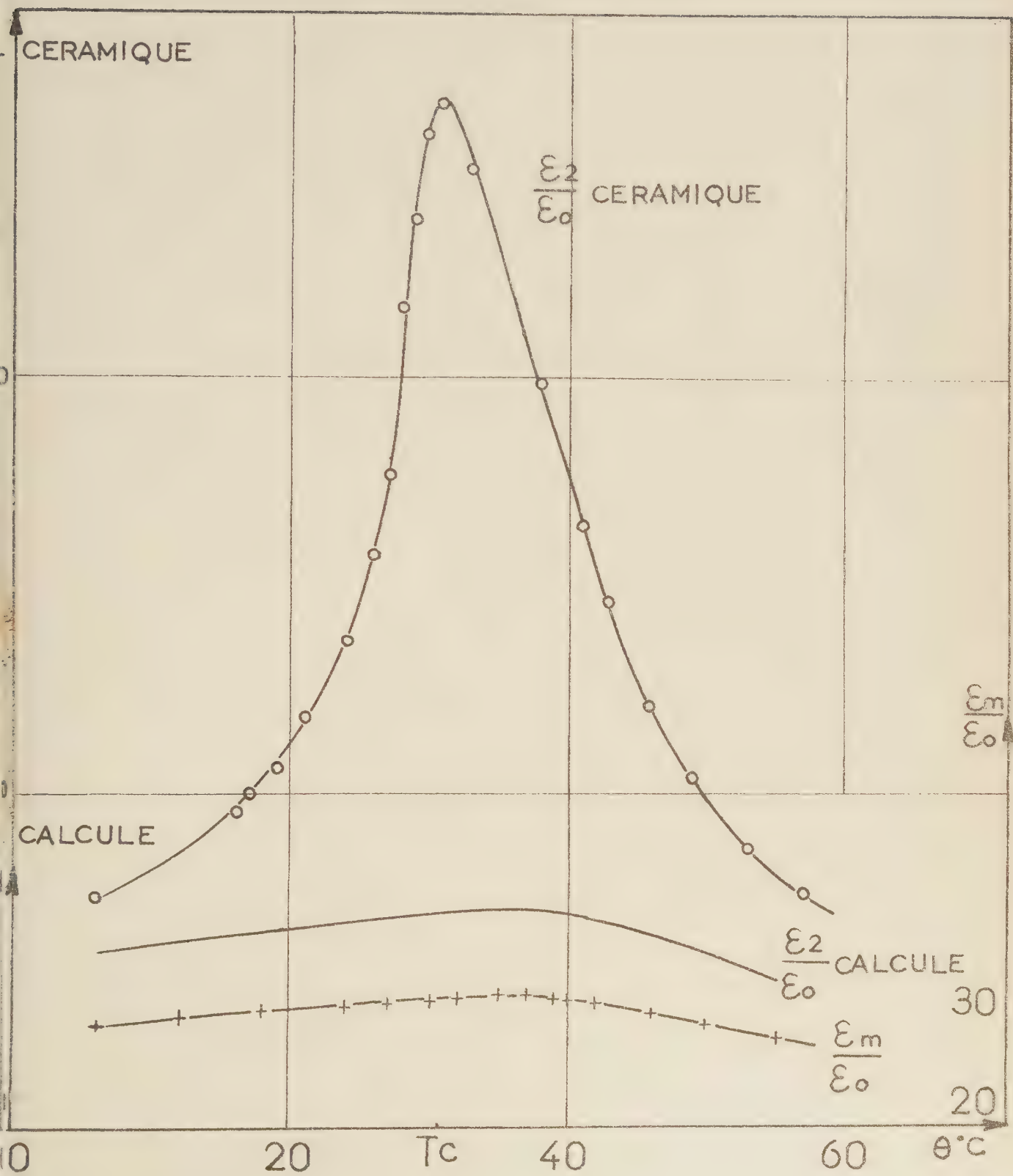
L'ensemble de ces expériences montre que seuls les matériaux du type BaTiO_3 à très haute permittivité présentent un comportement anormal à l'état dispersé. Ce résultat est en accord avec les études thermodynamiques précédemment effectuées dans notre laboratoire, et ne semble pas mettre en cause la validité de la formule proposée. (11) (15)

On peut interpréter ce comportement en remarquant que la haute permittivité de ces matériaux, observée sur des échantillons massifs, est due en grande partie à la mobilité des parois de domaines. Par contre à l'état divisé, on peut avoir un phénomène de contrainte, qui provoque un blocage des parois, et une diminution rapide de la permittivité. Ceci peut avoir lieu sur des grains qui comprennent probablement plusieurs domaines

Ce phénomène est plus accusé aux environs des points de Curie (3^e expérience) vers la "catastrophe de Mosotti", où à l'état massif l'influence des parois est sûrement prédominante.

On ne constate rien de particulier pour Pb Ti O_3 et Pb Zr O_3 dont les permittivités respectives sont beaucoup plus faibles et restent constantes. La participation des mouvements de parois à la polarisation devant être moins importante.

FIG. 7



CONCLUSION GENERALE

La formule des mélanges diélectriques proposée permet de prévoir la permittivité ϵ_m d'un mélange de concentration connue, composé d'un matériau solide pulvérulent, de permittivité ϵ_2 , noyé dans un matériau thermoplastique de permittivité ϵ_1 .

D'autre part, il est possible, avec cette même formule, de calculer la valeur de la permittivité ϵ_2 inconnue d'un constituant non fritté, à partir d'une mesure diélectrique sur un mélange de concentration connue.

Les propriétés diélectriques des corps ferroélectriques sont encore mal connues. Le comportement anormal de Ba Ti O_3 , à l'état divisé, a été confirmé dans ce travail sans que l'on ait pu donner une interprétation définitive. La méthode des mélanges, semble appropriée pour poursuivre cette étude.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) - A.R. Von HIPPEL - Dielectric materials and applications
(The technology press of M.I.T.)- 1954
- (2) - E. DUBOIS - Electromagnétisme, Electrostatique
(Delagrave)- 1953
- (3) - G.SHIRANE, F.JONA, R.PEPINSKY - Proceedings of IRE
p. 1738-1790- 1955
- (4) - DURAND - Electrostatique et Magnétisme (Masson)- 1953
- (5) - J.LOEB - Onde Electrique, Juillet-Août N° 424 p.613-619
- 1962
- (6) - V.I. ODELEVSKIJ - ZhTF 21 (6) p. 667-678 - 1951
- (7) - K. LICHTENECKER, K. ROTHER - Phys. Zeitschr., 32, p. 255
- 1931
- (8) - C.J.F. BOTTCHEr - Elsevier Publishing Company, p.417 -1952
- (9) - O.WIENER - Abh. math. phys. Kl. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig,
32, p. 509 -1912
- (10)- L.EYRAUD -- Thèse Lyon - 1956
- (11)- M.RICHARD - Thèse Lyon - 1963
- (12)- S.ROBERTS - J. Am. Ceram. Soc. Vol. 33, n° 2 - 1949
- (13)- A.V. SHUBNIKOV, J.S. ZHELUDEV, V.P. KONSTANTINOVA,
I.M. SILVESTROVA - Etude des textures piézoélectriques
(Dunod) - 1958
- (14)- Considérations techniques sur l'emploi du Q-mètre- Férisol
- (15)- M. RICHARD, L.EYRAUD, M.FETIVEAU, R.RIVIERE - C. R. Acad.
Sc. 255, p. 2917-2919 - 1962

VU :

Les membres du Jury

MM. Ch. EYRAUD

L. EYRAUD

R. GOUTTE

M. RICHARD

VU

et approuvé :

Pour le Doyen de la Faculté

des Sciences

l' Assesseur,

G. MESNARD

VU et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 8 Octobre 1964,

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

